



Научная статья

УДК 547.818.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-16-24

## СИНТЕЗ ИМИДОВ 4,6-ДИФЕНИЛ-3,4-ДИГИДРО-2Н-ТИОПИРАН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. В. Старостин<sup>1</sup>, А. В. Малинина<sup>1</sup>, Д. С. Карпов<sup>1</sup>, К. Л. Овчинников<sup>1</sup>,  
А. С. Алдошин<sup>2</sup>, А. В. Колобов<sup>1,3</sup>

Михаил Витальевич Старостин, ассистент, Алена Владимировна Малинина, магистрант, Дмитрий Сергеевич Карпов, магистрант, Константин Львович Овчинников, канд. хим. наук, доцент, Александр Сергеевич Алдошин, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Алексей Владиславович Колобов, д-р хим. наук, доцент

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Российская Федерация, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; [starostinmv@ystu.ru](mailto:starostinmv@ystu.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», 119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО «Университет ИТМО», Российская Федерация, 197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А.

**Ключевые слова:**  
2Н-тиопираны,  
малеинимиды,  
ангидриды, анилины

**Аннотация.** Разработан новый подход к синтезу имидов вицинальных тиопирандикарбоновых кислот, основанный на конструировании имидного фрагмента при ацилировании анилинов ангидридом 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2Н-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты. Предложенный метод успешно дополняет известные подходы, связанные с формированием тиопиранового цикла.

### Для цитирования:

Старостин М.В., Малинина А.В., Карпов Д.С., Овчинников К.Л., Алдошин А.С., Колобов А.В. Синтез имидов 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2Н-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 16-24. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

### Введение

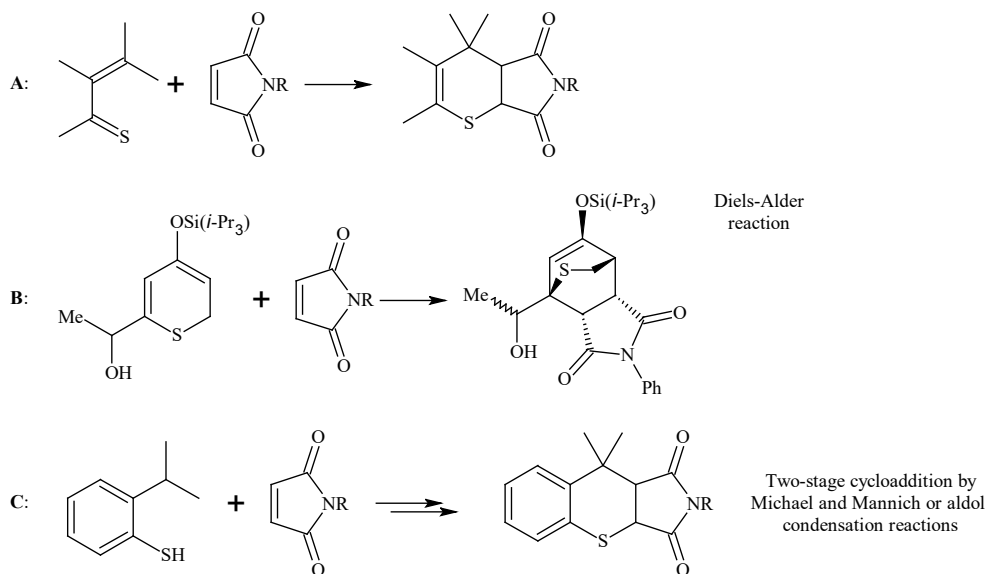
Разработка методов направленного синтеза и исследование свойств гетероциклических соединений являются одним из ключевых направлений современной органической химии. Ярким примером таких систем выступают производные тиопиранов, которые обладают широким спектром биологической активности [1]. Помимо применения в фармацевтике, данные соединения востребованы в производстве инновационных материалов: электродов, красителей, флуоресцентных добавок и органических полупроводников [2]. В свою очередь, циклические имиды широко востребованы в медицинской химии, агрохимии и катализе [3]. В этой связи разработка эффективных методов синтеза имидов ряда вицинальных тиопирандикарбоновых кислот имеет важное теоретическое и прикладное значение.



В литературе описаны два основных подхода к синтезу рассматриваемых гетероциклических структур [4]. Первый метод основан на присоединении малеинимидов к серосодержащим субстратам по реакции Дильса-Альдера. При этом в качестве диенов в основном используются  $\alpha,\beta$ -непредельные тиокарбонильные соединения (схема 1, А) [5-13] или 2*H*-тиопираны (схема 1, В) [14]. Второй способ заключается в последовательном циклоприсоединении тиофенолов либо тиофенолятов к малеинимидам, протекающем как каскад реакций Михаэля и Манниха или альдольной конденсации (схема 1, С) [15–19].

Таким образом, большинство известных методов синтеза имидов 2*H*-тиопирандикарбоновых кислот основано на циклоприсоединении малеинимидов к различным серосодержащим субстратам. При этом подходы к получению гетероциклов тиопиранового ряда, базирующиеся на конструировании самого имидного фрагмента, практически неизвестны. В связи с этим настоящая работа посвящена разработке нового метода синтеза *N*-арилимидов 2*H*-тиопирандикарбоновых кислот, основанного на ацилировании анилинов ангидридом 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты с последующей внутримолекулярной циклизацией полученных интермедиатов (схема 1).

Previous works:



This work:

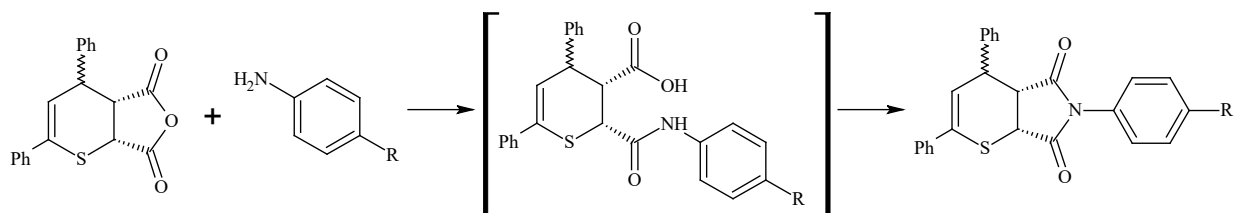
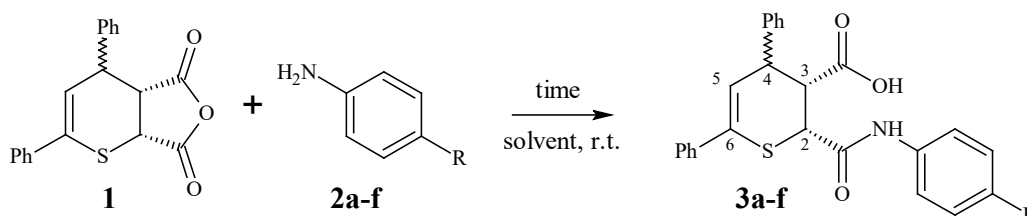


Схема 1



### Основная часть

На первом этапе работы нами было исследовано ацилирование серии анилинов **2a-f** ангидридом **1**, приводящее к образованию соответствующих  $(2R^*,3R^*)$ -2-(арилкарбамоил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-3-карбоновых кислот **3a-f** (схема 2). Ангидрид **1** был синтезирован по гетерореакции Дильса-Альдера (*2E*)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-тиона и малеинового ангидрида [7].



2, 3: R = Me (a), H (b), OMe (c), NO<sub>2</sub> (d), Br (e), COOH (f)

#### Схема 2

На примере взаимодействия ангидрида **1** с *n*-толуидином **2a** нами показано, что при ацилировании достаточно нуклеофильных субстратов, природа растворителя не оказывает существенного влияния на время реакции и выход целевого продукта (таблица 1, опыты 1–3). Так, в неполярных толуоле и дихлорметане, а также в полярной уксусной кислоте процессы завершались в течение 30 мин, приводя к амидокислоте **3a** с выходом 73–79%. Реакция также эффективно протекала при использовании анилина **2b**, *n*-метоксианилина **2c** и *n*-броманилина **2e** в дихлорметане: в течение 10–40 мин при комнатной температуре были получены целевые амидокислоты **3b,c,e** с выходами 61–78% (таблица 1, опыты 4, 5, 8).

**Таблица 1.** Условия синтеза  $(2R^*,3R^*)$ -2-(арилкарбамоил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-3-карбоновых кислот **3a-f** из ангидрида **1**

Опыт	Шифр продуктов	R	Растворитель	Время реакции <sup>1</sup> , мин	Выход <b>3</b> , %
1	<b>3a</b>	Me	PhMe	30	79
2			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	75
3			AcOH	20	73
4	<b>3b</b>	H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	72
5	<b>3c</b>	OMe	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	61
6	<b>3d</b>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	43200 <sup>2</sup>	26
7			AcOH	1020 <sup>2</sup>	57
8	<b>3e</b>	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	78
9	<b>3f</b>	COOH	AcOH	7200	86

<sup>1</sup>Время проведения реакции до полной конверсии исходного ангидрида **1** (кроме **3d**) определялось контролем ТСХ. Пробы отбирались каждые 10 мин.

<sup>2</sup>Осадок амидокислоты **3d** был отфильтрован при неполной конверсии **1**.

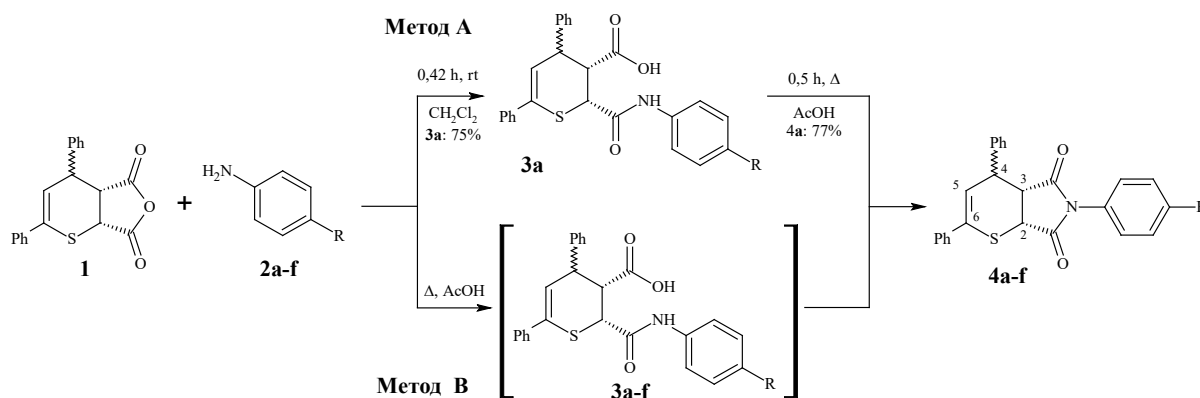
С другой стороны, при переходе к слабонуклеофильным *n*-нитроанилину **2d** и *n*-аминобензойной кислоте **2f** скорость ацилирования значительно снижается. В частности, при проведении реакции с *n*-нитроанилином **2d** в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при



комнатной температуре в течение 30 суток целевая амидокислота **3d** была выделена с выходом лишь 26% при неполной конверсии исходных реагентов (таблица 1, опыт 6). Однако замена дихлорметана на ледяную уксусную кислоту позволила существенно сократить время реакции (более чем в 90 раз) и повысить выход продукта до 57% (таблица 1, опыт 7). Применение аналогичных условий в случае *n*-аминобензойной кислоты **2f** позволило получить соответствующую амидокислоту **3f** с выходом 86% (таблица 1, опыт 8).

Физико-химические характеристики продуктов **3a** и **3b** аналогичны полученным ранее [20]. Структура амидокислот **3c–f** подтверждена совокупностью методов  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). При этом анализ реакционных смесей методом ВЭЖХ не выявил наличия иных побочных продуктов. Данный факт позволяет утверждать, что в изученных условиях реакция протекает строго региоселективно с образованием исключительно одного региоизомера, содержащего карбоильную группу в положении C(2).

Нами было обнаружено, что при кипячении в ледяной уксусной кислоте амидокислоты **3** подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием *N*-арилимидов 2*H*-тиопирандикарбоновых кислот **4** (схема 3). Так, из амидокислоты **3a** был получен имид **4a** с выходом 77% (схема 3, метод А). Кроме того, представлялось перспективным реализовать синтез целевых имидов в виде одnoreакторного (*one-pot*) процесса без выделения промежуточных амидокислот **3** (схема 3, метод В). Так, при кипячении ангидрида **1** с анилинами **2a–f** в уксусной кислоте в течение 0,5–5 ч были получены целевые имиды **4a–f** с выходами 40–65% в расчете на две стадии (таблица 2). Стоит отметить, что одnoreакторный метод В обеспечил более высокий выход продукта **4a** (65%) по сравнению с двухстадийным методом А (58% в пересчете на две стадии), при этом чистота целевого соединения, полученного обоими способами, оказалась сопоставимой.



2, 3, 4: R = Me (a), H (b), OMe (c), NO<sub>2</sub> (d), Br (e), COOH (f)

Схема 3

Как видно из данных таблицы 2, время протекания реакции существенно зависит от природы заместителя R в ароматическом ядре. Электронодонорные заместители ожидаемо повышают нуклеофильность атома азота амидной группы, что ускоряет процесс внутримолекулярного ацилирования. Электроноакцепторные группы, напротив, снижают нуклеофильность амидного центра и, как следствие, приводят к падению скорости циклизации.



**Таблица 2.** Условия синтеза (4aR\*,7aR\*)-2,4-дифенил-6-арил-4a,7a-дигидротиопирано[2,3-с]пиррол-5,7(4H,6H)-дионов **4a-f** из ангидрида **1** по методу В

Опыт	Шифр продуктов	R	Время реакции, мин	Выход <b>4</b> , %
1	<b>4a</b>	Me	60	65
2	<b>4b</b>	H	120	62
3	<b>4c</b>	OMe	30	61
4	<b>4d</b>	NO <sub>2</sub>	300	45 <sup>1</sup>
5	<b>4e</b>	Br	120	61
6	<b>4f</b>	COOH	300	40 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Осадок имидов **4e,f** был отфильтрован при неполной конверсии **1**.

Физико-химические характеристики соединений **4a-d** аналогичны описанным в литературе [7, 21]. В приведенных источниках **4a-d** были получены по гетерореакции Дильса-Альдера (2E)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-тиона и соответствующих малеинимидов. Выходы **4a-d** при этом составили 34-69%, что сопоставимо с нашими результатами. Структура впервые синтезированных имидов **4e,f** была также подтверждена совокупностью методов <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS).

Главное преимущество разработанного нами метода заключается в возможности легкого структурного варьирования продуктов ацилирования, что выгодно отличает его от традиционных подходов на основе малеинимидов. Данная особенность имеет ключевое значение для генерации комбинаторных библиотек, предназначенных для высокопроизводительного скрининга при поиске новых биологически активных субстанций. При этом выход и чистота целевых гетероциклов стабильно остаются на высоком уровне.

Таким образом, разработан новый подход к синтезу (4aR\*,7aR\*)-2,4-дифенил-6-арил-4a,7a-дигидротиопирано[2,3-с]пиррол-5,7(4H,6H)-дионов **4a-f**, основанный на региоселективном ацилировании серии анилинов **2a-f** ангидридом **1** с последующей внутримолекулярной циклизацией образующихся интермедиатов. Предложены два альтернативных метода реализации данного подхода: классический двухстадийный (с выделением промежуточных амидокислот **3**) и однореакторный (*one-pot* процесс) без их выделения. Установлено, что *one-pot* метод является более эффективным и обеспечивает более высокие суммарные выходы целевых гетероциклов. Выявлено, что электронная природа заместителя в ароматическом ядре анилина оказывает определяющее влияние на скорость реакции на обеих стадиях процесса: электронодонорные группы значительно ускоряют как межмолекулярное ацилирование ангидрида, так и последующую внутримолекулярную циклизацию, в то время как электроноакцепторные заместители существенно замедляют эти процессы.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C были записаны на приборе Bruker Avance 400 при рабочей частоте 400 и 101 МГц соответственно. Химические сдвиги ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C приведены относительно остаточного сигнала растворителя ( $\delta_H = 2.50$  и  $\delta_C = 39.52$  м.д. для растворов



в DMSO- $d_6$ ). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Orbitrap QExactive Plus (Thermo Scientific) в условиях электрораспылительной ионизации. Параметры ионного источника: давление осушающего газа – 12, потоки распыляющего газа и газа завесы – 4 и 1 условных единиц, температура линии десольватации – 320 °С, напряжение на игле 3.8 кВ в режиме регистрации положительных ионов, и 3.2 кВ в режиме отрицательных ионов, радиочастотное напряжение на S-линзе – 55 у.е. Масс-спектры записывали в диапазоне  $m/z$  100-2500 Да при величине спектрального разрешения равной 70000. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) осуществляли на пластинках Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ (элюент петролейный эфир – этилацетат (1:1)). Температуру плавления соединений определяли на приборе Electrothermal IA 9300 Series. ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20A с фотометрическим детектором,  $\lambda_{\max}$  210 и 254 нм, колонка Phenomenex Luna C18(2) 5 мкм 4.6 x 250 мм. Реагенты и растворители («ЭКОС-1», «Aldrich», «Acros») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки. Способ синтеза и физико-химические характеристики соединения **1** описаны в [7].

**Общая методика синтеза амидокислот 3a–f.** К перемешиваемому раствору 1.00 г (3.1 ммоль) ангидрида **1** в 6 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (AcOH для синтеза **3d,f**) при комнатной температуре прибавляли раствор 3.4 ммоль соответствующего анилина **2a–f** в 4 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (AcOH для синтеза **3d,f**). Реакционную массу перемешивали до завершения реакции (контроль методом ТСХ). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодным  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и высушивали в вакууме.

**(2R\*,3R\*)-2-[(4-Метоксифенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3c).** Выход 0,84 г (61%), белый порошок, т.пл. = 166-168 °С.  $^1\text{H}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.72 (с, 3H, OMe), 3.78 (д,д, 1H, C(3)H,  $J_1 = 5.6, J_2 = 2.9$ ), 4.17 (д,д, 1H, C(4)H,  $J = 5.7, 2.6$ ), 4.87 (д, 1H, C(2)H,  $J = 2.8$ ), 6.26 (д, 1H, C(5)H,  $J = 2.5$ ), 6.86 – 6.95 (м, 2H, ArH), 7.23 (т, 1H,  $J = 7.3$ , ArH), 7.30 – 7.38 (м, 3H, ArH), 7.38 – 7.44 (м, 4H, ArH), 7.46 – 7.51 (м, 2H, ArH), 7.56 – 7.62 (м, 2H, ArH), 10.20 (с, 1H, NH), 11.83 (с, 1H, COOH).  $^{13}\text{C}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 44.30, 45.73, 50.58, 55.22, 113.96, 120.40, 121.11, 125.88, 126.60, 128.05, 128.25, 128.68, 131.90, 133.64, 139.35, 141.58, 155.51, 166.50, 169.38. Масс-спектр (ESI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): найдено 468.1244  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (93), вычислено для  $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NNaO}_4\text{S}]^+$  468.1240.

**(2R\*,3R\*)-2-[(4-Нитрофенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3d).** Выход 0,86 г (53 %), белый порошок, т.пл. = 185-187 °С.  $^1\text{H}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.88 (д,д, 1H, C(3)H,  $J = 5.6, 2.9$ ), 4.20 (д,д, 1H, C(4)H,  $J_1 = 5.5, J_2 = 2.6$ ), 5.02 (д, 1H, C(2)H,  $J = 2.8$ ), 6.32 (д, 1H, C(5)H,  $J = 2.5$ ), 7.25 (т, 1H,  $J = 7.3$ ), 7.31 – 7.48 (м, 7 H), 7.57 – 7.64 (м, 2 H), 7.78 – 7.96 (м, 2 H), 8.19 – 8.36 (м, 2 H), 10.98 (с, 1 H, CONH), 11.98 (с, 1 H, COOH).  $^{13}\text{C}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 44.16, 45.70, 50.92, 119.10, 120.56, 125.12, 126.61, 128.05, 128.33, 128.70, 133.20, 139.22, 141.44, 142.48, 144.97, 168.06, 169.20. Масс-спектр (ESI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): найдено 483,0989  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), вычислено для  $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}]$  483,0985.

**(2R\*,3R\*)-2-[(4-Бромфенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3e).** Выход 0,89 г (58 %), белый порошок,



т.пл. = 197-198 °С.  $^1\text{H}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.81 (д,д, 1H, C(3)H,  $J_1 = 5.6$ ,  $J_2 = 2.9$ ), 4.18 (д,д, 1H, C(4)H,  $J_1 = 5.6$ ,  $J_2 = 2.6$ ), 4.92 (д, 1H, C(2)H,  $J = 2.9$ ), 6.28 (д, 1H, C(5)H,  $J = 2.5$ ), 7.19 – 7.28 (м, 1H, ArH), 7.30 – 7.38 (м, 3H, ArH), 7.38– 7.46 (м, 4H, ArH), 7.47 – 7.54 (м, 2H, ArH), 7.58 (м, 4H, ArH,  $J_1 = 7.1$ ,  $J_2 = 6.1$ ,  $J_3 = 1.6$ ), 10.49 (с, 1H, NH), 11.89 (с, 1H, COOH).  $^{13}\text{C}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 44.22, 45.64, 50.72, 115.26, 120.45, 121.31, 121.41, 125.89, 126.62, 128.06, 128.29, 128.68, 131.70, 133.46, 138.12, 139.28, 141.49, 167.18, 169.26. Масс-спектр (ESI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): найдено 516,0237  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (97), вычислено для  $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrNNaO}_3\text{S}]$  516,0239.

**(2R\*,3R\*)-2-[(4-Карбоксифенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3f).** Выход 1,23 г (86 %), белый порошок, т.пл. = 207-208 °С. (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.83 (д,д, 1H, C(3)H,  $J_1 = 5.6$ ,  $J_2 = 2.9$ ), 4.18 (д,д, 1H, C(4)H,  $J_1 = 5.6$ ,  $J_2 = 2.6$ ), 4.95 (д, 1H, C(2)H,  $J = 2.8$ ), 6.29 (д, 1H, C(5)H,  $J = 2.5$ ), 7.20 – 7.26 (м, 1H, ArH), 7.30 – 7.38 (м, 3H, ArH), 7.38– 7.45 (м, 4H, ArH), 7.54 – 7.63 (м, 2H, ArH), 7.68 – 7.75 (м, 2H, ArH), 7.88 – 7.97 (м, 2H), 10.66 (с, 1H, NH), 12.32 (с, 2H, 2COOH).  $^{13}\text{C}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 44.20, 45.71, 50.87, 118.68, 120.50, 125.48, 125.90, 126.60, 128.05, 128.30, 128.69, 130.52, 133.36, 139.27, 141.50, 142.86, 166.93, 167.54, 169.26. Масс-спектр (ESI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): найдено 482.1034  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), вычислено для  $[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NNaO}_5\text{S}]$  482.1033.

**Общая методика синтеза имидов 4a–f (однореакторный метод).** Смесь 0.50 г (1.55 ммоль) ангидрида **1** и 1.71 ммоль соответствующего анилина **2a–f** в 5 мл ледяной АсОН кипятили до завершения реакции (контроль методом ТСХ). Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодной АсОН, затем небольшим количеством холодного *i*-PrOH и высушивали в вакууме.

**(4aR\*,7aR\*)-2,4-дифенил-6-(4-бромфенил)-4a,7a-дигидропирано[2,3-с]пиррол-5,7(4H,6H)-диона 4e.** Выход 0,45 г (61%), белый порошок, т.пл. = 226-228 °С.  $^1\text{H}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.98 (т, 1H, C(4)H,  $J = 5.3$ ), 4.15 (д,д, 1H, C(3)H,  $J_1 = 9.0$ ,  $J_2 = 4.9$ ), 4.82 (д, 1H, C(2)H,  $J = 8.9$ ), 6.91 – 7.09 (м, 3H), 7.26 – 7.32 (м, 1H), 7.33 – 7.44 (м, 5H), 7.53 – 7.68 (м, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 45.81, 45.86, 51.65, 121.49, 126.64, 126.85, 128.16, 128.42, 128.75, 128.80, 129.17, 131.18, 132.04, 137.81, 137.86, 138.92, 174.19, 174.41. Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : найдено 498,0140  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (73), вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{BrNNaO}_2\text{S}$  498,0134.

**4-[(4aR\*,7aR\*)-2,4-дифенил-5,7-диоксо-4a,5,7a-тетрагидропирано[2,3-с]пиррол-6(4H)-ил]бензойная кислота 4f.** Выход 0,55 г (40%), белый порошок, т.пл. = 238-240 °С.  $^1\text{H}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.99 (т, 1H, C(4)H,  $J = 5.3$ ), 4.19 (д,д, 1H, C(3)H,  $J_1 = 9.0$ ,  $J_2 = 5.0$ ), 4.84 (д, 1H, C(2)H,  $J = 8.9$ ), 7.02 (д, 1H, C(5)H,  $J = 5.5$ ), 7.14 – 7.22 (м, 2H, ArH), 7.29 (т, 1H,  $J = 7.3$ , ArH), 7.33 – 7.47 (м, 5H, ArH), 7.61 (д,д, 4H,  $J_1 = 12.7$ ,  $J_2 = 8.0$ , ArH), 7.92 – 8.05 (м, 2H, ArH), 13.13 (с, 1H, COOH).  $^{13}\text{C}$  NMR (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 45.86, 51.69, 126.66, 126.72, 126.86, 128.18, 128.43, 128.81, 129.17, 129.98, 130.65, 135.67, 137.81, 137.87, 138.93, 166.55, 174.20, 174.41. Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : найдено 464,0931  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NNaO}_4\text{S}$  464,0927.



### Финансирование

ЯМР анализы выполнены в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121012290046-4.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

### Список источников

1. **Hegab M.I.**, A review on chemical and biological studies of thiopyran derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2025, 200(1), 1–11. DOI: 10.1080/10426507.2024.2435939.
2. **Hepworth J.D., Heron B.M.**, Thiopyrans and their Benzo Derivatives in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, 2008, 727–954. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00610-6.
3. **Luzzio F.A.**, *Imides: medicinal, agricultural, synthetic applications and natural products chemistry*, Elsevier, 2019, 468. ISBN: 978-0-12-815675-9.
4. **Чарушин В. Н., Вербицкий Е. В., Чупахин О. Н., Воробьев Д. В., Грибанов П. С., Осипов С. Н., Иванов А. В., Мартыновская С. В., Сагитова Е. Ф., Дяченко В. Д., Дяченко И. В., Кривоколыско С. Г., Доценко В. В., Аксенов А. В., Аксенов Д. А., Аксенов Н. А., Ларин А. А., Ферштат Л. Л., Музалевский В. М., Ненайденко В. Г., Гулевская А. В., Пожарский А. Ф., Филатова Е. А., Беяева К. В., Трофимов Б. А., Балова И. А., Данилкина Н. А., Говди А. И., Тихомиров А. С., Щекотихин А. Е., Новиков М. С., Ростовский Н. В., Хлебников А. Ф., Климочкин Ю. Н., Леонова М. В., Ткаченко И. М., Мамедов В. А. о., Мамедова В. Л., Жукова Н. А., Семёнов В. Э., Синяшин О. Г., Борщев О. В., Лупоносов Ю. Н., Пономаренко С. А., Фисюк А. С., Костюченко А. С., Илькин В. Г., Березкина Т. В., Бакулев В. А., Газизов А. С., Загидуллин А. А., Карасик А. А., Кукушкин М. Е., Белоглазкина Е. К., Голанцов Н. Е., Феста А. А., Воскресенский Л. Г., Мошкин В. С., Буев Е. М., Сосновских В. Я., Миронова И. А., Постников П. С., Жданкин В. В., Юсубов М. С. о., Яременко И. А., Виль В. А., Крылов И. Б., Терентьев А. О., Горбунова Ю. Г., Мартынов А. Г., Цивадзе А. Ю., Стужин П. А., Иванова С. С., Койфман О. И., Буров О. Н., Клецкий М. Е., Курбатов С. В., Яровая О. И., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф., Панова М. А., Бургарт Я. В., Салоутин В. И., Ситдикова А. Р., Щегравина Е. С., Федоров А. Ю.**, Успехи в химии гетероциклических соединений в 21 веке. *Успехи химии*, 2024, 93(7), RCR5125. DOI: 10.59761/RCR5125.
5. **Motoki S., Saito T., Karakasa T., Matsushita T., Furuno E.**, Lewis Acid-Promoted Hetero Diels–Alder Reaction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thioketones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1992, 21, 2943–2948. DOI: 10.1039/P19920002943.
6. **Kang K.-T., Okazaki R., Inamoto N.**, Synthesis and Properties of *o*-Thioquinone Methides Having Ketene Aminal, Ketene Acetal, Ketene Monothioacetal, or Ketene Dithioacetal Group. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1979, 52(12), 3640–3646. DOI: 10.1246/bcsj.52.3640.
7. **Меркулова Е.А., Колобов А.В., Овчинников К.Л.**, Удобный способ синтеза производных 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2019, (3), 606–609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
8. **Stoikov I.I., Antipin I.S., Burirov V.A., Kurbangalieva A.R., Rostovskii N.V., Pankova A.S., Balova I.A., Remizov Yu.O., Pevzner L.M., Petrov M.L., Vasilyev A.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Nenajdenko V.G., Beloglazkina E.K., Gromov S.P., Karlov S.S., Magdesieva T.V., Prishchenko A.A., Popkov S.V., Terent'ev A.O., Tsaplin G.V., Kustova T.P., Kochetova L.B., Magdalinova N.A., Krasnokutskaya E.A., Nyuchev A.V., Kuznetsova Yu.L., Fedorov A.Yu., Egorova A.Yu., Grinev V.S., Sorokin V.V., Ovchinnikov K.L., Kofanov E.R., Kolobov A.V., Rusinov V.L., Zyryanov G.V., Nosov E.V., Bakulev V.A., Belskaya N.P., Berezkina T.V., Obydenov D.L., Sosnovskikh V.Ya., Bakhtin S.G., Baranova O.V., Doroshkevich V.S.**



- Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S., Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Fisyuk A.S., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Ivleva E.A., Reznikov A.N., Klimochkin Yu.N., Aksenov D.A., Aksenov N.A., Aksenov A.V., Burmistrov V.V., Butov G.M., Novakov I.A., Shikhaliev Kh.S., Stolpovskaya N.V., Medvedev S.M., Kandalintseva N.V., Prosenko O.I., Menshchikova E.B., Golovanov A.A., Khashirova S.Yu., Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years. *Russ. J. Org. Chem.*, 2024, 60(8), 1361–1584. DOI: 10.1134/S1070428024080013.
9. Bell A.S., Fishwick C.W.G., Reed J.E., Generation and Cycloadditions of 2-(*N*-Acylamino)-1-Thia-1,3-Dienes Part III: Control of Diastereoselectivity Using Homochiral Auxiliaries. *Tetrahedron*, 1998, 54(13), 3219–3234. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00067-2.
  10. Bogdanowicz-Szwed K., Budzowski A., Diastereoselective Diels-Alder Reaction of 2-Thienyl and 2-Furyl Substituted 3-Propenethioamides with Electron Deficient Dienophiles. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 2004, 135(1), 97–108. DOI: 10.1007/s00706-003-0089-y.
  11. Deryabina T.G., Demina M.A., Belskaya N.P., Bakulev V.A., Reaction of 3-Aryl-2-Cyanothioacrylamides with Dimethyl Acetylenecarboxylate, Methyl Propiolate, and *N*-Phenylmaleimide. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, 54(12), 2880–2889. DOI: 10.1007/s11172-006-0204-4.
  12. Карпов И.Д., Овчинников К.Л., Колобов А.В., Однореакторный синтез 2*H*-тиопиранов из β-аминоенонов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2023, (5), 1279–1282. DOI: 10.1007/s11172-023-3902-2.
  13. Mayer A., Rumpf N., Meier H., Naphthothiete Und Ihre Anwendung in Der Heterocyclen-Synthese. *Liebigs Ann.*, 1995, 1995(12), 2221–2226. DOI: 10.1002/jlac.1995199512308.
  14. Ward D.E., Abae M.S., Intramolecular Diels–Alder Reaction by Self-Assembly of the Components on a Lewis Acid Template. *Org. Lett.*, 2000, 2(24), 3937–3940. DOI: 10.1021/ol0067235.
  15. Zhang H., Gao F., Cao X., Li Y., Xu Y., Weng W., Boulatov R., Mechanochromism and Mechanical-Force-Triggered Cross-Linking from a Single Reactive Moiety Incorporated into Polymer Chains. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(9), 3040–3044. DOI: 10.1002/anie.201510171.
  16. Liu Z., Liu T., Lin Q., Bao C., Zhu L., Sequential Control over Thiol Click Chemistry by a Reversibly Photoactivated Thiol Mechanism of Spirothiopyran. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(1), 174–178. DOI: 10.1002/anie.201409097.
  17. Zu L., Xie H., Li H., Wang J., Jiang W., Wang W., Chiral Amine Thiourea-Promoted Enantioselective Domino Michael-Aldol Reactions between 2-Mercaptobenzaldehydes and Maleimides. *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349(11–12), 1882–1886. DOI: 10.1002/adsc.200700158.
  18. Wu L., Wang Y., Song H., Tang L., Zhou Z., Tang C., Organocatalyzed Highly Diastereo- and Enantioselective Tandem Sulfa-Michael–Mannich Reaction of 2-Mercaptoquinoline-3-carbaldimines with Maleimides. *ChemCatChem*, 2014, 6(2), 649–654. DOI: 10.1002/cctc.201300993.
  19. Abadleh M.M., Zahra J.A., Sabri S.S., Abuzaid R.R., Schollmeyer D., El-Abadelah M.M., Synthesis of Alkyl Thiochromano[2,3-*c*]Pyrrole-9-Carboxylate Derivatives Utilizing Benzo[*b*]Thiofuran-2,3-Dione, Maleimides, and Alkyl Alcohol/Water Mixtures. *Synthesis*, 2024, 56(12), 1905–1911. DOI: 10.1055/a-2260-0420.
  20. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G., Unsaturated Carboxylic Acids in the One-Pot Synthesis of Novel Derivatives of 3,4-Dihydro-2*H*-Thiopyran. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2021, 57(3), 245–252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.
  21. Меркулова Е.А. Синтез, структура и свойства соединений ряда 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана, дис. к-та хим. наук. Ярославль, 2022, 141 с.

Поступила в редакцию 09.04.2026

Одобрена после рецензирования 05.05.2025

Принята к опубликованию 28.05.2025